

一般セッション(口頭講演) | 13 半導体：13.2 探索的材料物性・基礎物性

■ 2023年9月23日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 B205 (市民会館)

■ [23a-B205-1~11] 13.2 探索的材料物性・基礎物性

鶴殿 治彦(茨城大)、山口 憲司(量研機構)、久米 徹二(岐阜大)

9:00 ~ 9:15

[23a-B205-1] BaSi₂ダブルヘテロ接合における接合界面の化学的安定性の検証○原 康祐¹、有元 圭介¹ (1.山梨大クリスタル研)

9:15 ~ 9:30

[23a-B205-2] BaSi₂ヘテロ型太陽電池におけるNiOホール輸送層の最適化○竹中 晴紀¹、Du Rui¹、佐藤 匠¹、梶原 君円¹、幸田 陽一朗²、召田 雅実²、都甲 薫¹、末益 崇¹ (1.筑波大学、2.東ソー株式会社)

9:30 ~ 9:45

[23a-B205-3] Zn_{1-x}Ge_xO_y界面層の作製と p-BaSi₂太陽電池への応用○高柳 香織¹、青貫 翔¹、岩井 藍¹、都甲 薫¹、末益 崇¹ (1.筑波大学)

9:45 ~ 10:00

[23a-B205-4] スパッタ法によるB-ion-implanted p-BaSi₂膜の伝導型制御○佐藤 匠¹、竹中 晴紀¹、Du Rui¹、梶原 君円¹、幸田 陽一朗²、召田 雅実²、都甲 薫¹、末益 崇¹ (1.筑波大学、2.東ソー株式会社)

10:00 ~ 10:15

[23a-B205-5] ポストアニール条件とBaSi₂膜の特性変化の関係○岩井 藍¹、青貫 翔¹、高柳 香織¹、都甲 薫¹、末益 崇¹ (1.筑波大学)

10:15 ~ 10:30

[23a-B205-6] SrSi₂の物性評価○今井 基晴¹、Alinejad Babak²、鶴殿 治彦² (1.NIMS、2.茨城大)

10:30 ~ 10:45

[23a-B205-7] AgBa₂Si₃の熱電応用に向けた第一原理計算による伝導型制御の検討○梶原 君円¹、石山 隆光¹、青貫 翔¹、都甲 薫¹、幸田 陽一朗²、召田 雅実²、本多 周太³、末益 崇¹ (1.筑波大院、2.東ソー株式会社、3.関西大学)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[23a-B205-8] シリコンの電子バレー分極及び正孔異方分布による室温異方伝導ダイナミクス

○(M2)白井 亜美¹、室谷 悠太¹、藤本 知宏¹、神田 夏輝^{1,2}、松永 隆佑¹ (1.東大物性研、2.理研光量子セ)

11:15 ~ 11:30

[23a-B205-9] 電子線照射とその後の回復熱処理によって形成されたSi中深い準位の非発光再結合信号

○原口 佑斗¹、矢田部 龍彦¹、碓 哲雄¹、福山 敦彦¹、佐々木 駿²、佐俣 秀一²、三次 伯知² (1.宮崎大工、2.株式会社 SUMCO)

11:30 ~ 11:45

[23a-B205-10] MBE法によるトポロジカル絶縁体Bi₂Se₃上へのCdSe成長

○小田部 龍哉¹、近藤 智祐¹、寺井 慶和¹ (1.九工大情報工)

11:45 ~ 12:00

[23a-B205-11] スパッタ堆積法によるSi基板上への $\text{MnSi}_{1.75-x}$ 膜の作製

○久保田 啓聖¹、坂根 駿也¹、鵜殿 治彦¹ (1.茨城大)

BaSi₂ ダブルヘテロ接合における接合界面の化学的安定性の検証

Demonstration of inert interfaces in BaSi₂ double heterojunctions

山梨大クリスタル研 °原 康祐, 有元 圭介

CCST, Univ. of Yamanashi °Kosuke O. Hara, Keisuke Arimoto

E-mail: khara@yamanashi.ac.jp

【はじめに】ダブルヘテロ接合型 BaSi₂ 太陽電池は、電子輸送層(ETL)と正孔輸送層(HTL)による効率的な電荷分離のため、最大で 31% の高い変換効率が期待できる[1]。これまでに、計算材料スクリーニングにより、バンドアライメント、格子整合、化学反応性などを考慮して ETL、HTL に適した 15 コの材料候補を特定した[1]。これらの候補材料を用いて本当に高効率太陽電池が実現できるかどうかは、実際に作製して検証するほか無い。そこで、まず、ETL/HTL 候補材料を用いて BaSi₂ と化学反応しない界面を形成可能であるか解明することを目的として研究を行った。候補材料の中でも特に電荷分離に適したバンド端準位を持つとともに、二元系であり合成が比較的容易であると考えられる Sm₂O₃(ETL 候補)と BaS(HTL 候補)を対象とした。

【実験方法】石英基板上に、高周波スパッタリングにより Sm₂O₃ を 100 nm 堆積した。その上に、高周波スパッタリングにより Si を 230 nm 堆積した後に、近接蒸着法により 800 °C で Ba を堆積し BaSi₂ 薄膜を形成した。また、Si(100)基板上に 700 °C で BaSi₂ を成膜した後に、Ag-Ag₂S 混合粉末から 700 °C で発生する S 蒸気を BaSi₂ 薄膜に供給し、BaS の形成を試みた。

【結果と考察】Sm₂O₃ 薄膜上への BaSi₂ 成膜を行った試料の XRD パターンを Figure 1 に示す。直方晶 BaSi₂ と単斜晶 Sm₂O₃ でパターンを説明できることが分かった。すなわち、Sm₂O₃ と BaSi₂ の反応生成物の存在は確認されなかった。また、予め堆積した Si に対して化学量論量の Ba を堆積した場合と、過剰量の Ba を堆積した場合のどちらでも、Ba 過剰のシリサイド相は確認されなかった。過剰な Ba は再蒸発したと考えられる。これにより、Ba 過剰条件で安定して BaSi₂ を成膜できることが分かった。次に、BaSi₂ 薄膜に硫黄蒸気を供給した試料の XRD パターンを Figure 2 に示す。BaS と BaSi₂ の生成が確認された。この場合も他の反応生成物の生成は確認されなかった。以上より、ETL として Sm₂O₃、HTL として BaS を用いた場合は、BaSi₂ との界面で化学反応を起こさずに接合を形成可能であることを検証できた。

【参考文献】 [1] K. O. Hara, Sol. Energy **245**, 136 (2022).

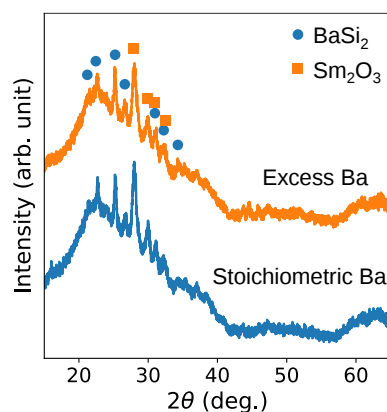


Figure 1 XRD patterns of BaSi₂/Sm₂O₃ layers on quartz glass substrates.

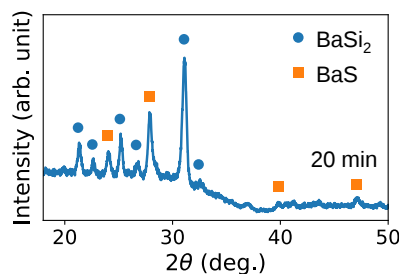


Figure 2 XRD pattern of BaS/BaSi₂ layers on Si(100) substrate.

BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池における NiO ホール輸送層の最適化BaSi₂ heterojunction solar cells using NiO hole transport layers筑波大学¹, 東ソー株式会社²○竹中晴紀¹, Du Rui¹, 佐藤匠¹, 梶原君円¹, 幸田陽一郎², 召田雅実², 都甲薫¹, 末益崇¹Univ. Tsukuba¹, Tosoh Corporation²○H. Takenaka¹, R. Du¹, T. Sato¹, K. Kajihara, Y. Koda², M. Mesuda², K. Toko¹, T. Suemasu¹E-mail: s2220271@s.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】 薄膜太陽電池の新規材料としてBaSi₂に注目している。BaSi₂は地殻中に豊富な元素から構成される半導体でありながら、大きな光吸収係数($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ @1.5 eV)と優れた少数キャリア拡散長(10 μm)を有する¹⁾。また、バンドギャップ(E_g)が1.3 eVと太陽電池の理想値に近い¹⁾。先行研究では、Ba 及び BaSi₂ ターゲットを用いた同時スパッタ法により、Ba/Si 組成比を制御し、高品質な n-BaSi₂ 光吸収層の形成を達成した²⁾。また、ガラス基板上でも Si 基板上に匹敵する分光感度を記録しており、実用化に向けた研究も進んでいる³⁾。今後、BaSi₂太陽電池デバイスを作製する上では、光吸収層で励起したキャリアを分離するホール輸送層 (HTL)が必要である。そこで本研究では、結晶 Si 太陽電池での HTL として報告例のある NiO の導入を検討した⁴⁾。始めに、堆積条件を変調した NiO の電子親和力($q\chi$)と E_g の測定によりバンドアライメントを決定した⁵⁾。続いて、p-NiO/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池をガラス基板上に作製し、光学特性を調査した。

【実験】 まず、NiO ターゲットを用いて、Ar と O₂ ガスを導入した反応性スパッタ法により SiO₂ 基板上に NiO 膜を堆積した。この時、基板温度を室温から 200 °C に変調した。作製した試料に関して、紫外光電子分光法 (UPS)により $q\chi$ を、分光エリプソメトリにより E_g をそれぞれ測定した。続いて、p-NiO/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池を作製した。まず、SiO₂ 基板上にスパッタ法により TiN 導電膜を堆積した。次に、BaSi₂ (東ソー(株)製)ターゲットと Ba ターゲットを用いた同時スパッタ法により、BaSi₂ 膜を堆積した。この時、基板温度を 600 °C、BaSi₂、

Ba ターゲットそれぞれの投入電力を 70 W, 50 W に設定した。BaSi₂ 膜を堆積した後に、酸化防止のため a-Si キヤップ層を 3 nm 堆積した。その上に、室温下で O₂ を 2%導入した反応性スパッタ法により NiO を堆積した。この時、膜厚を 20 – 200 nm に変調した。最後に、試料表面に直径 1 mm、厚さ 80 nm の ITO 電極を堆積した。

【結果・考察】 基板温度を変調した NiO と BaSi₂ それぞれのバンドアライメントを Fig. 1 に示す。基板温度の上昇によって $q\chi$ は減少し、 E_g は増加した。これは基板温度の変調に伴い、NiO 結晶中に存在する Ni 空孔などの欠陥密度の増減によって、バンド構造が変化したと考えられる。一方、価電子帯トップの位置はほぼ変わらなかった。次に、作製した p-NiO/n-BaSi₂ ヘテロ接合型太陽電池の(a)デバイス構造、(b)IQE スペクトルを Fig.2 に示す。NiO の膜厚 200 nm の試料において、IQE スペクトルが波長 950 nm 付近から立ち上がっており、BaSi₂ 由来のキャリアを検出した。また、変換効率が小さいながら、ガラス基板上に作製した BaSi₂ 太陽電池において初めてデバイス動作を確認した。今後は、NiO 膜の堆積条件を最適化し、光学特性の更なる向上を目指す。

【参考文献】

- 1) T. Suemasu and N. Usami, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 023001 (2017).
- 2) K. Kido *et al.*, Thin Solid Films, **758**, 139426 (2022).
- 3) R. Koitabashi *et al.*, J. Phys. D. **54**, 135106 (2021).
- 4) M. Xue *et al.*, J. Appl. Phys. **123**, 143101 (2018).
- 5) H. Takenaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SD1011 (2023).

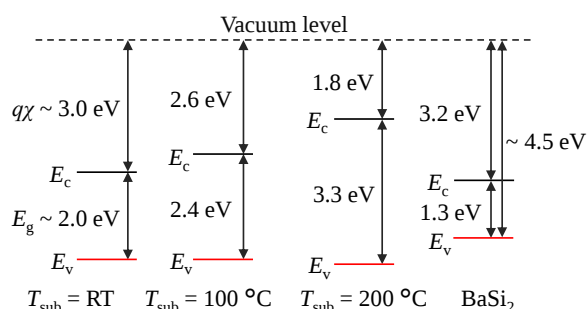


Fig. 1 Band alignment of NiO and BaSi₂ with respect to the vacuum level.⁵⁾

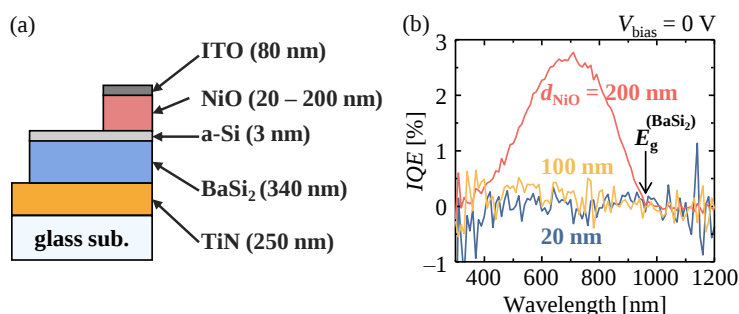


Fig.2 (a) Schematics and (b) IQE spectrum of p-NiO (20 – 200 nm)/n-BaSi₂ heterojunction solar cells.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ 界面層の作製と p-BaSi₂ 太陽電池への応用

Fabrication of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ interlayers and application to p-BaSi₂ solar cells

筑波大¹, ○高柳 香織¹, 青貫 翔¹, 岩井 藍¹, 都甲 薫¹, 末益 崇¹

Univ. Tsukuba¹, °Kaori Takayanagi¹, Sho Aonuki¹, Ai Iwai¹, Kaoru Toko¹, Takashi Suemasu¹

E-mail: s2220270@s.tsukuba.ac.jp

【背景】新規薄膜太陽電池材料として BaSi₂ に注目している¹⁾。BaSi₂ は地殻中に豊富に存在する元素で構成される半導体であり、光吸収係数 ($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ @ 1.5 eV) と少数キャリア拡散長 (10 μm) がどちらも大きく、禁制帯幅 (1.3 eV) も太陽電池に適している¹⁾。これまで、Al-doped n-ZnO とのヘテロ接合化を検討し、動作を実証した²⁾。BaSi₂ 太陽電池の高効率動作には、ワイドバンドギャップ半導体とのヘテロ接合化が不可欠である²⁾。しかし、BaSi₂ の電子親和力は 3.2 eV と小さいため、ヘテロ界面でバンド不連続が大きく、界面再結合の要因となる。そこで、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ 界面層の挿入を検討した (Fig. 1)。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ は n 型ワイドギャップ半導体で、Zn と Ge の組成比を調節することで電子親和力を BaSi₂ と同等の 3.2 eV に調整が可能である³⁾。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ の挿入により、電子とホールが分離されるため、界面での再結合割合が減少すると予想される。界面層は、パッシベーション層としても機能する。本研究は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ の堆積条件が BaSi₂ に及ぼす効果を調査した。

【実験手法】MBE 法により低抵抗 p⁺-Si(111) 上に B-doped BaSi₂ 膜を 320 nm 堆積した。その後、*in situ* で $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ をスパッタ堆積した。このとき、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ の膜厚を 1–10 nm に変化させた。本研究では、これらの試料に対して分光感度測定と XPS 測定を行った。

【結果・考察】Fig. 2 に分光感度スペクトルを示す。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ の膜厚が 1 nm のとき、0.5 V 印加で最大 1.3 AW^{-1} の分光感度が得られ、膜厚が 2 nm 以上のとき分光感度は減少した。この原因に、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ の膜厚が増加により抵抗が増大し、BaSi₂ に電圧が印加されにくくなったことや、スパッタ時間の増加により BaSi₂ の結晶性が悪化したことが挙げられる。Fig. 3 に Si 2s の XPS スペクトルを示す。ピークの強度は Si 2s の強度で規格化し、表面からおよそ (a) 5 nm および (b) 80 nm の深さ方向の分布を評価した。1, 2 nm の $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ を堆積した試料において、Si 酸化物のピークは a-Si を堆積した試料よりも小さい。これより、1, 2 nm の $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ は BaSi₂ 膜の酸化を抑制したと考えられる。以上より、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ による BaSi₂ へのパッシベーション効果を確認し、最適な膜厚は 1 nm であるといえる。

【参考文献】

- 1) T. Suemasu and D. B. Migas, Phys. Status Solid A **219**, 2100593 (2022).
- 2) Y. Yamashita *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **230**, 111181 (2021).
- 3) T. Minami *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 052301 (2016).

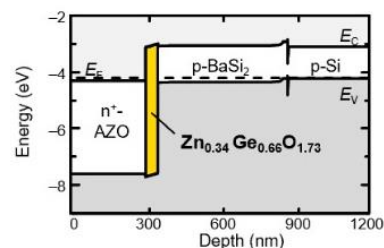


Fig. 1 Band alignment of an n⁺-AZO/p-BaSi₂ heterojunction solar cell with an i-Zn_{0.34}Ge_{0.66}O_{1.73} interlayer.¹⁾

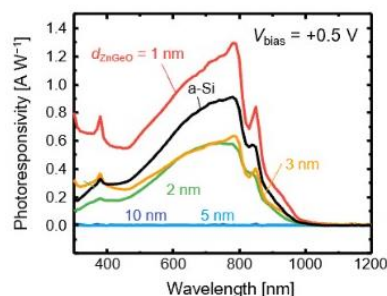


Fig. 2 Photoresponse spectra of BaSi₂ films with $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ or a-Si at a bias voltage (V_{bias}) of 0.5 V applied.

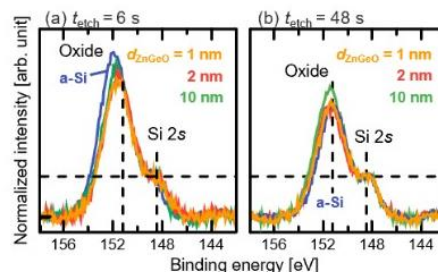


Fig. 3 Si 2s core-level XPS spectra after etching duration of (a) $t_{\text{etch}} = 6 \text{ s}$, and (b) $t_{\text{etch}} = 48 \text{ s}$. Peak intensities are normalized using the Si 2s intensity at 148 eV.

スパッタ法による B-ion-implanted p-BaSi₂ 膜の伝導型制御

Controlling conductivity type of B-ion-implanted p-BaSi₂ films prepared by sputtering

筑波大学¹, 東ソー株式会社²,

○佐藤 匠¹, 竹中 晴紀¹, Du Rui¹, 梶原 君円¹, 幸田 陽一朗², 召田 雅実², 都甲 薫¹, 末益 崇¹

Univ. Tsukuba¹, Tosoh Corporation²

○T. Sato¹, H. Takenaka¹, R. Du¹, K. Kajihara¹, Y. Koda², M. Mesuda², K. Toko¹, T. Suemasu¹,

E-mail: s2320276@u.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】

本研究では新規薄膜太陽電池材料として BaSi₂ に注目している。BaSi₂ は豊富な元素から構成され、大きな光吸収係数と優れた少数キャリア特性を併せ持つため、高効率な太陽電池の実現が期待されている^[1]。先行研究では p 型伝導に向けて、Ba 及び BaSi₂ ターゲットを用いた同時スパッタ法による B-doped BaSi₂ 膜の作製が行われた。しかし、As-grown では膜中の酸素により n 型となり、熱処理することで p 型となった^[2]。そのため、スパッタ膜で連続的なホール密度制御は達成できていない。一方、MBE 法でエピタキシャル成長した BaSi₂ 膜では、成膜時の B 供給と、成膜後の B のイオン注入の両方で、連続的なホール密度制御を達成している^[3]。そこで本研究では、スパッタ法により作製した多結晶 undoped BaSi₂ 膜へ B のイオン注入を試み、p-BaSi₂ 膜の作製を目指した。

【実験】

FZ-n-Si(111)基板($\rho > 1000 \Omega\text{cm}$)上にスパッタ法を用いて BaSi₂ 膜を 200 nm 堆積した。堆積時には基板温度を 600 °C、Ar ガス圧力を 0.5 Pa、BaSi₂ ターゲット(東ソー(株)製)の RF-Power を 70 W、Ba ターゲットの RF-Power を 40 W に設定した。BaSi₂ 膜の堆積後、酸化防止のため *in situ* で a-Si キャップ層を 3 nm 堆積した。その後、イオン注入装置により BF₃ を用いて B をイオン注入した。イオン注入時の加速電圧は 20 keV、ドーズ量は 10^{14} cm^{-2} 、 10^{15} cm^{-2} に設定した。最後に、Ar 雰囲気下において 1000 °C のポストアニールを 1 – 15 分間の範囲で行った。試料の電気特性をホール測定により評価した。

【結果・考察】

Fig. 1 にドーズ量が 10^{14} cm^{-2} と 10^{15} cm^{-2} におけるキャリア密度のアニール時間依存性を示す。どちらのドーズ量においても、ポストアニールを施すことにより伝導型が p 型となった。これは高温処理によって膜中の O が Si 四面体から移動し、B が Si を置換したためと考えられる^[2]。また、ドーズ量が 10^{14} cm^{-2} においては、アニール時間の変調によりホール密度が連続的に増加した。これはアニール時間の増加に伴い、B の活性化率が増加したためと考えられる。一方でドーズ量が 10^{15} cm^{-2} とにおいては、アニール時間 1 分以上でホール密度が 10^{18} cm^{-3} 台になった。これはドーズ量の増加に伴い、イオン注入後の試料がよりアモルファスになったためだと考えられる。以上より、スパッタ法による連続的な伝導型制御を初実証した。

Fig. 2 にドーズ量が 10^{14} cm^{-2} と 10^{15} cm^{-2} における移動度のアニール時間依存性を示す。ドーズ量の違いに関わらず、ポストアニールを施してない n 型の試料は移動度が高く、施した p 型の試料は移動度が低くなった。p 型となった試料の移動度の値は、MBE 法で成膜時に同時供給した B-doped p-BaSi₂ 膜の結果と同程度である^[4]。

【参考文献】

- [1] T. Suemasu and N. Usami, J. Phys. D **50**, 023001 (2017).
- [2] H. Hasebe *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SD1010 (2023).
- [3] S. Aonuki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SD1017 (2023).
- [4] M.A. Khan *et al.* / J. Cryst. Growth. **378**, 201 (2013)

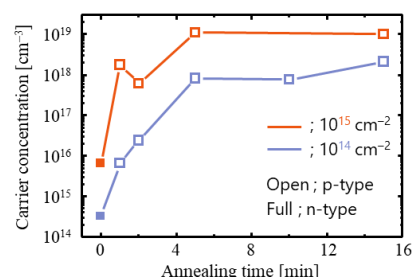


Fig. 1 Annealing duration dependences on carrier concentration of B-implanted BaSi₂ films annealed at 1000 °C for 0 – 15 min.

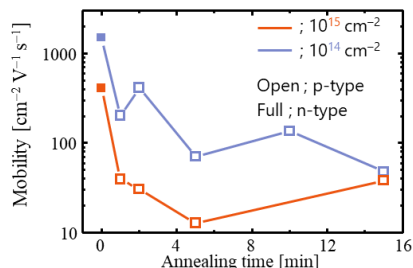


Fig. 2 Annealing duration dependences on mobility of B-implanted BaSi₂ films annealed at 1000 °C for 0 – 15 min.

ポストアニール条件と BaSi₂ 膜の特性変化の関係

Relationship between post-annealing conditions and property changes in BaSi₂ films

筑波大, °岩井 藍, 青貫 翔, 高柳 香織, 都甲 薫, 末益 崇

Univ. Tsukuba, °Ai Iwai, Sho Aonuki, Kaori Takayanagi, Kaoru Toko, Takashi Suemasu

Email: s2220248@s.tsukuba.ac.jp

【背景・目的】

本研究ではシリサイド半導体である BaSi₂ の薄膜太陽電池への応用に注目した^[1]。BaSi₂ は単接合太陽電池に適する 1.3 eV の禁制帯幅を有する。また、大きな光吸収係数 ($3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ @ 1.5 eV) と優れた少数キャリア拡散長 (10 μm) を有する希少な物質である。先行研究では、Si-rich の条件下で BaSi₂ を成膜すると -0.5 V 印加時に 1.2 AW^{-1} の分光感度を達成した^[2]。さらに、Ar 雰囲気下で 1000 °C のポストアニールを 5 分間施すと分光感度は 13 倍に増大した^[3]。しかし、分光感度が向上した原因は特定できていない。近年、EPR および PL、第一原理計算の結果から、Si-rich の BaSi₂ では酸素に起因した欠陥がもつとも形成しやすいと判明した^[4]。以上より、BaSi₂ の分光感度の増加はポストアニール時に BaSi₂ 膜中に侵入する酸素が関係していると考えられる。そこで、ポストアニール時の雰囲気を実験に真空にすることによりポストアニール中の酸素量を制御し、BaSi₂ 膜中の特性変化と酸素の影響を調査した。また、先行研究により昇温速度を変化させると 20 °C/s で最大 6.8 AW^{-1} を示した。そこで BaSi₂ 膜中の特性変化と昇温速度の関係を調査した。

【実験】

MBE 法により Si(111) 基板上に undoped BaSi₂ 膜を約 500nm エピタキシャル成長した。その後、Ar 雰囲気または真空中でポストアニールを行った。試料の周りにダミーを置き、200 °C で 30 分間のプレアニールを行った後、1000 °C のポストアニールを 5 分間行った。分光感度測定と PL 測定により雰囲気および昇温速度による光学特性の影響を調査した。PL 測定の励起波長は 442 nm、測定温度は 8 K とした。

【結果・考察】

Fig. 1(a) に As-grown と Ar 中および真空中で 1000 °C で 5 分ポストアニールを行った試料の分光感度スペクトルを示す。真空中でポストアニールを行った試料において最大の分光感度を観測した。特に、短波長領域で分光感度が向上した。よって、ポストアニール時の雰囲気は、試料表面側の分光感度に影響を与えるといえる。Fig. 1(b) にそれぞれの PL スペクトルを示す。ポストアニールを施すと PL 強度が格段に向上した。特に、0.9 eV 付近のピークが消失した。Fig. 2 に昇温レートを 0.5-20 °C/s に変化させたときの分光感度および PL スペクトルを示す。分光感度は昇温レートが高いほど増加したが、PL スペクトルでは、大きな差は見られなかったが、0.85 eV 付近のピークが大きいほど 1.1 eV 付近のピークは小さいことが判明した。

【参考文献】

- [1] T. Suemasu and D. B. Migas, Phys. Status Solidi A **219**, 2100593, (2022).
- [2] Y. Yamashita *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 055506 (2019).
- [3] Y. Haku *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 021003 (2021).
- [4] 佐藤拓磨 博士論文 2020年3月
- [5] 成田隼翼 修士論文 2023年3月

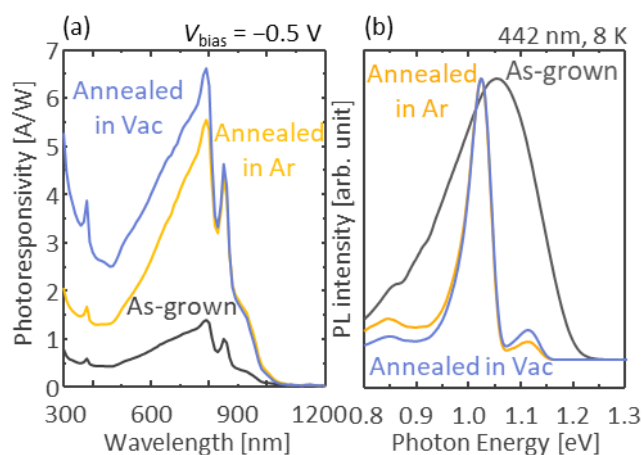


Figure 1. (a) Photoresponse spectra and (b) PL spectra of as-grown BaSi₂ film, and those annealed at 1000 °C for 5min in Ar and vacuum.

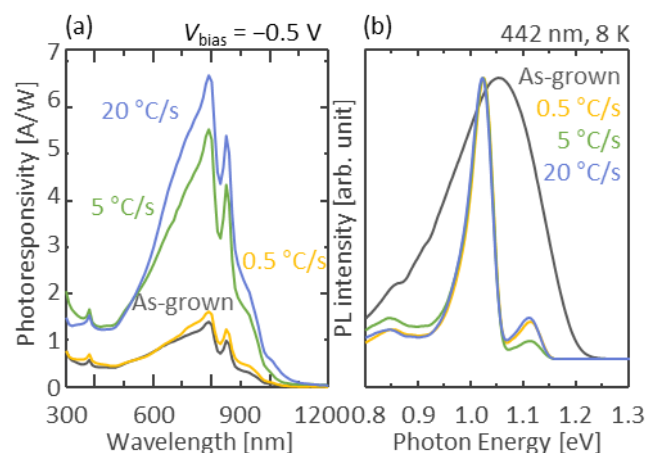


Figure 2. (a) Photoresponse spectra and (b) normalized PL spectra of as-grown BaSi₂ film, and those annealed at 1000 °C for 5min in Ar with ramp rates of 0.5 °C/s, 5 °C/s and 20 °C/s.^[5]

SrSi₂の物性評価

Physical properties evaluations of SrSi₂

NIMS¹ 茨城大学² ○今井 基晴¹、Babak Alinejad²、鵜殿 治彦²

NIMS¹, Ibaraki Univ.² °Motoharu Imai¹, Babak Alinejad², Haruhiko Udono²

E-mail: IMAI.Motoharu@nims.go.jp

はじめに： SrSi₂は300Kで比較的大きな無次元性能指数 ZT (0.15) を持つことから熱電変換材料として注目されている[1]。SrSi₂はナローギャップ半導体[2]またはワイル半金属候補物質[3]とされているが、その物性はまだよく解っていない。

本研究では、垂直ブリッジマン (vB) 法を用いて高品質SrSi₂試料を作成し、その電気抵抗率 ρ 、ホール係数、比熱、ゼーベック係数、熱伝導度の物性を評価した。

実験： モル比 17:33 の Sr、Si の混合物をアーク溶融し、Sr₁₇Si₃₃ を合成した。アーク溶融法で作成した Sr₁₇Si₃₃ を原料とし、垂直ブリッジマン法で高品質 SrSi₂ を合成した。 ρ をはじめとする物性はカンタムデザイン社ダイナクルを用いて測定した。

結果： 図 1 に vB 試料の ρ 、ホール係数から求めたキャリア密度 n の温度依存性を示す。vB 試料の ρ は、温度の上昇と共に増加し、100K 以上で減少する。 n は 100K まではほとんど変化がないが、100K 以上で増加する。このことから 100K 以上での ρ の減少は n の増加によるものであることがわかる。図 2 に C/T - T^2 プロットを示す。ここで C は比熱である。このプロットで求めた電子比熱係数は 0.032(4)mJ/molK² であり、この値から求めた状態密度は約 5×10^{-3} states/eV atom となりかなり小さい値を示す。当日は他の物性についても報告する予定である。

参考文献 [1] S. K. Singh et al., Intermetallics **127**, 106981 (2020) and references therein. [2] M. Imai et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 032102 (2005). [3] S.M. Huang et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **113**, 1180 (2016).

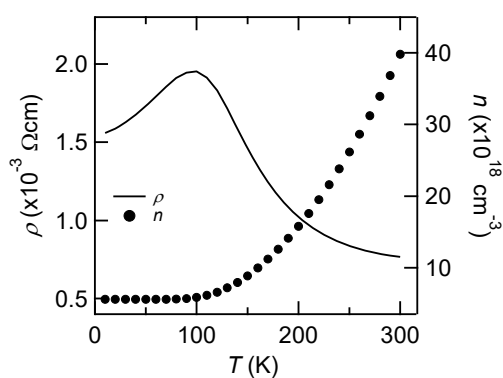


図 1 SrSi₂ の電気抵抗率 ρ 、キャリア密度 n の温度依存性。

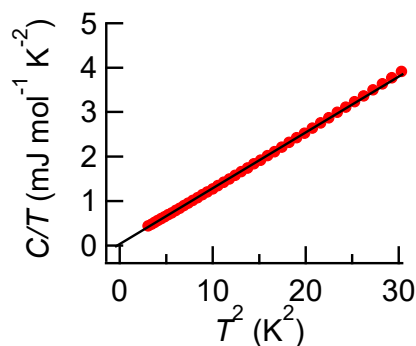


図 2 SrSi₂ の比熱 C/T の T^2 依存性。

AgBa₂Si₃の熱電応用に向けた第一原理計算による伝導型制御の検討 First-principles calculations of conductivity control of AgBa₂Si₃ for thermoelectric applications

筑波大院¹, 東ソー株式会社², 関西大学³

梶原君円¹, 石山隆光¹, 青貫翔¹, 都甲薫¹, 幸田陽一朗², 召田雅実², 本多周太³, 末益崇¹

Univ. of Tsukuba¹, Tosoh Corporation², Kansai Univ³

°K. Kajihara¹, T. Ishiyama¹, S. Aonuki¹, K. Toko¹, Y. Koda², M. Mesuda², S. Honda³, and T. Suemasu¹

E-mail: s2320265@u.tsukuba.ac.jp

【はじめに】 熱電発電はタービン等の可動部が無く、振動や騒音が少なく長寿命であり、設置に関しても付帯設備が不要なため場所の確保が容易である。また、低温から高温まで発電対応幅が広く、熱源の種類に関わらず直接発電が可能であるため、年間発電量の約 6 割を占めている廃熱の未利用エネルギーの問題の解決策として非常に期待されている。しかし、主流の熱電材料はレアメタルや毒性の強い元素を用いている。このため、熱電発電の普及に向け安価かつ安全で環境への影響が少ない熱電材料の探求が行われている。環境調和型材料である AgBa₂Si₃ は組成比に応じた伝導型変調が報告されているが、50 °Cにおいて p 型伝導を示したバルク試料についてはゼーベック係数 $S = 398 \mu\text{V K}^{-1}$ 、無次元性能指数 $ZT = 0.52$ という、環境調和型材料として突出した性能が報告されている (Fig. 1) [1-6]。本研究では第一原理計算により、本材料の元素添加による伝導型制御を検討した。

【計算方法】 第一原理計算には Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)を採用し、AgBa₂Si₃ 単位胞対して計算を行った。ポテンシャル計算には GGA を用いた。

【結果・考察】 Fig.2 に、構造最適化されたノンドープ AgBa₂Si₃ の結晶構造を示す。単位胞あたり 96 個の原子から構成されており、Si/Ag と Ba のスタック構造を持つことが判る。続いて、Fig.3 にこの構造における各元素の軌道分解 DOSを示す。フェルミ準位 E_F は価電子帯上端の極近傍に位置しており、高い S を与えている要因と推察される。バンドギャップ E_g は 0.156 eV となり、電気的特性の上で狭ギャップ半導体的な振る舞いが予想される。また、バンドギャップ付近の軌道分解 DOS は Ba 原子の影響が大きく、元素置換による伝導型変調の上では主要因子となることが予想される。

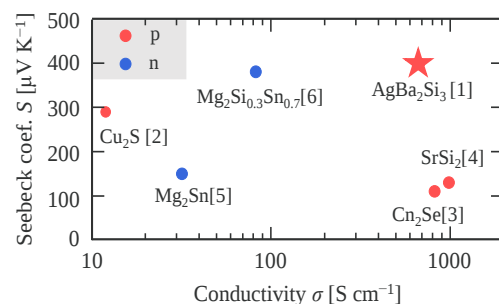


Fig. 1 Comparison of Seebeck coefficient S and conductivity σ values of p- (red) and n- (blue) type thermoelectric materials near room temperature. Reference numbers are shown near each symbol.

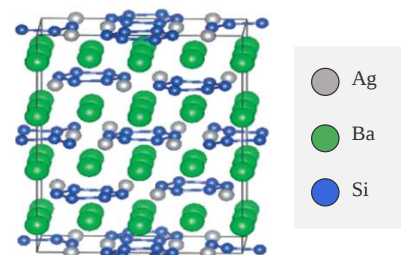


Fig 2. Crystal structure of AgBa₂Si₃[1].

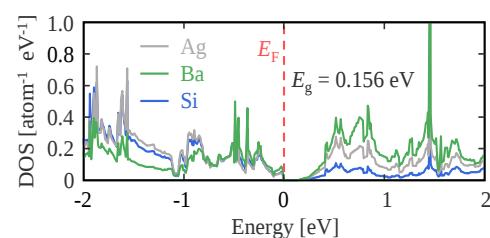


Fig. 3 Orbital-decomposed density of states (DOS) of AgBa₂Si₃, where gray, green, and blue solid line indicates Ag, Ba, and Si, respectively. The red dotted line represents the position of the Fermi level E_F .

[1] 幸田陽一朗 他, 東ソー研究・技術報告 **65**, 63-67 (2021).

[2] Y. He *et al.*, *Advanced Materials* **26**, 3974 (2014).

[3] Z. Zhou *et al.*, *Nat Commun* **14**, (2023).

[4] K. Hashimoto *et al.*, *J Appl Phys* **102**, (2007).

[5] W. Saito *et al.*, *Sci Rep* **10**, (2020).

[6] G. K. Goyal *et al.*, *ACS AEM* **2**, 2129 (2019).

シリコンの電子バレー分極及び正孔異方分布による 室温異方伝導ダイナミクス

Room-temperature anisotropic conductivity dynamics in photoexcited silicon

東大物性研¹, 理研光子量子セ²

○(M2) 白井 亜美¹, 室谷 悠太¹, 藤本 知宏¹, 神田 夏輝^{1,2}, 松永 隆佑¹

ISSP, The Univ. of Tokyo¹, RAP, RIKEN²,

○Ami Shirai¹, Yuta Murotani¹, Tomohiro Fujimoto¹, Natsuki Kanda^{1,2}, and Ryusuke Matsunaga¹

E-mail: shirai-ami@issp.u-tokyo.ac.jp

ある種の半導体中においてはゼロでない有限の波数領域においてエネルギーバンドが極小値を取る谷（バレー）構造が現れる。バレー間のキャリア散乱には大きな波数変化を伴うため、バレー間で電子密度が異なるバレー分極状態は長い緩和時間を持つことが期待され、この自由度を活用したバレートロニクスの研究が盛んに行われている。シリコンは伝導帯最下部に6重縮退したバレー構造を有し(Fig. 1)、直線偏光で励起するとバレー分極

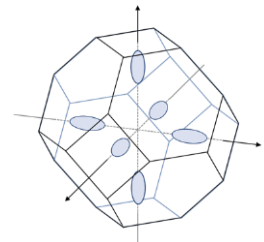


Fig. 1: Brillouin zone of silicon

を起こすことができる[1]。さらに正孔も Γ 点近傍で非対称な波数分布をとりうるため、こうしたキャリアの波数空間の分布の情報は伝導特性に大きく影響を与えられと考えられる。これまでシリコンのバレー分極した電子や Γ 点近傍で異方分布した正孔のダイナミクスは主にサイクロトロン共鳴分光によって調べられてきたが、時間分解能がナノ秒程度であるために緩和時間が長い極低温の実験に限られてきた。可視域のフェムト秒超短パルスレーザーによる実験も行われているが[2]、コヒーレントフォノン発生機構に注目した研究の中での間接的な考察に留まっていた。

本研究ではテラヘルツパルスの精密偏光計測によって、DC近傍の伝導度をテンソル量としてサブピコ秒の高い時間分解能で計測する実験システムを実現した。これを用いて光励起したシリコンの異方伝導ダイナミクスを調べることで、電子及び正孔の波数空間の分布異方性とその緩和過程を調べた。4回対称なシリコン(100)面に注目して励起パルスとテラヘルツパルスの偏光方向を選ぶことで、電子のバレー分極による異方伝導と正孔の異方分布による異方伝導を分離して測定することに成功した。正孔の異方分布と比べて電子のバレー分極の持続時間の方が2倍程度長く、さらに間接遷移ギャップ端においては室温で2 psもの長いバレー分極持続時間を示すことを初めて明らかにした(Fig. 2)。これらの結果はシリコンのバレートロニクスを切り開く重要な結果であると考えられる。

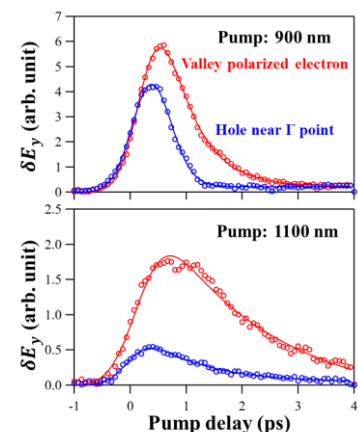


Fig. 2: Dynamics of anisotropic conductivity after photoexcitation.

[1] L. D. Laude, F. H. Pollak, and M. Cardona, Phys. Rev. B **3**, 8 (1970)

[2] M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu, and H. Petek, Nature **426**, 6 (2003)

電子線照射とその後の回復熱処理によって形成された Si 中深い準位の非発光再結合信号

Nonradiative Recombination of Deep Levels in Si Formed by Electron Irradiation and Subsequent Annealing

宮崎大工¹, 株式会社 SUMCO², °原口 佑斗¹, 矢田部 龍彦¹, 碓 哲雄¹, 福山 敦彦¹,
佐々木 駿², 佐俣 秀一², 三次 伯知²

Univ. of Miyazaki¹, SUMCO Corporation², °Yuto Haraguchi¹, Tatsuhiko Yatabe¹,
Tetsuo Ikari¹, Atsuhiko Fukuyama¹, Shun Sasaki², Shuichi Samata², Norichika Mitsugi²

E-mail: hk19042@student.miyazaki-u.ac.jp

1. はじめに

一部のパワーデバイス作製時には Si 基板への電子線照射とその後の回復熱処理が行われる。そして形成される欠陥準位を再結合中心として利用することでデバイスのスイッチング特性を改善できる。しかし形成される欠陥準位の微視的構造は依然として不明であり、早急に解明する必要がある。我々はこれまでに光励起キャリアの非発光再結合を測定する圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法や深い準位のトラップを測定する過渡容量分光 (DLTS) 法の結果から、電子線照射後の回復熱処理によって新たな欠陥準位が導入されたことを報告した¹⁾。本研究では特に 250~400°C で発生し 500°C 以上で消失する欠陥について詳しく調べた。

2. 試料詳細・実験方法

本研究では *n* 型 Si 基板 (以下 noIR) に電子線照射 (800 keV, 2 MGy) のみを行った試料 IR0 に加えて、電子線照射後に 400°C で 20 分間の回復熱処理を行った試料 IR400 を用意した。PPT 測定はハロゲンランプを分光した単色光を一定光量で試料に照射し、試料内で発生した熱波および熱弾性波を試料裏面に直接貼り付けた圧電素子で検出した。測定波長は 500~1700 nm で、測定は室温で行った。DLTS 測定は試料に Au を蒸着することでショットキー障壁を形成し、35~300 K の温度で掃引した。

3. 実験結果・考察

Fig. 1 に、室温で得られた PPT スペクトルを示す。IR0 では noIR に比べて信号強度が著しく減少した。これは電子線照射による結晶の乱れが生じたことによって非発光再結合による熱やキャリアの伝搬が阻害されたことが原因と考えられる。

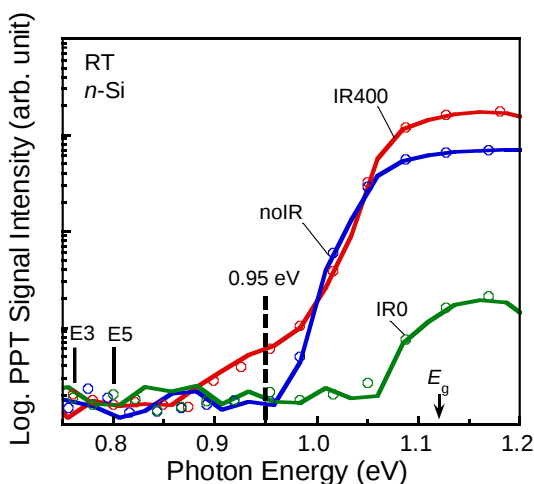


Fig. 1: PPT Spectra at room temperature

また、IR400 においては回復熱処理によってバンドギャップ (E_g) 付近の強度が回復した一方で E_g より低エネルギー側の 0.95 eV 付近に裾信号が確認された。DLTS 測定結果¹⁾との比較から、回復熱処理温度に対する電子トラップ E3 と E5 の密度変化と 0.95 eV における PPT 信号強度変化が、ともに IR400 において極大になる傾向を示した。また、E3 と E5 の活性化エネルギー (E_{act}) がそれぞれ 0.32 と 0.36 eV であり、 E_g ($=1.12$ eV) とのエネルギー差から予想される光学遷移の立ち上がり位置 ($E_g - E_{act} \sim 0.80$ or 0.76 eV) が PPT 信号の立ち上がり位置とほぼ等しくなった。このことにより IR400 で現れた PPT 裾信号の起因が E3 と E5 で、これらが非発光再結合中心として働いていることが示唆された。

参考文献

[1] 川畑公佑 他, 令和 3 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 5Ca-5, 2021.

MBE 法によるトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 上への CdSe 成長

Growth of CdSe on topological insulator Bi_2Se_3 by MBE

九工大情報工, [○]小田部龍哉, 近藤智裕, 寺井慶和

Kyushu Inst. of Tech., [○]R. Kotabe, T. Kondo and Y. Terai

E-mail: kotabe.ryuya447@mail.kyutech.jp

【はじめに】トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 では物質内部は絶縁体であるのに対し、表面にギャップレスの高移動度、スピン偏極したトポロジカル電子状態が発現する。 Bi_2Se_3 は Se-Bi-Se-Bi-Se のユニット(QL)がファンデルワールス結合した、層状の結晶構造をとる。しかし単結晶において、トポロジカル電子状態は表面酸化の影響を強く受けてしまう。そこで我々は、 Bi_2Se_3 と絶縁体を交互に積層した Bi_2Se_3 /絶縁体超格子の作製を最終目標としている。この超格子では界面にトポロジカル電子状態が形成されるため表面酸化の影響がなく、トポロジカル電子状態と量子閉じ込め効果の協奏により新たな 2 次元トポロジカル量子物質として機能する可能性がある。本研究では Bi_2Se_3 のバンドギャップ($E_g = 0.27 \text{ eV}$)に対し、障壁・絶縁体層として CdSe ($E_g = 1.74 \text{ eV}$)を選定した。これまでに、層状物質であるマイカ上へのウルツ鉱 CdSe のファンデルワールス成長の報告がある[1]。よって、 Bi_2Se_3 上への CdSe エピタキシャル成長が期待されるが、その成長報告例はない。そこで本研究では、 $\text{CdSe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ヘテロエピタキシーの成長条件を探索するため、 CdSe 層の成長温度(T_s)依存性について検証した。

【実験方法】 Bi_2Se_3 成長条件を最適化した結果、FZ $n\text{-Si}(111)$ ($\rho \geq 1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$)基板, $T_s = 120^\circ\text{C}$ で最も表面平坦性の高い Bi_2Se_3 エピタキシャル膜が得られた[2]。この成長条件で約 30 nm の Bi_2Se_3 を成長し、その上に $T_s = 250, 275, 300, 325, 350^\circ\text{C}$ で約 200 nm の CdSe を成長させた。 CdSe 成長後、RHEED, XRD, ラマン測定による評価を行った。

【結果】Fig. 1 に $T_s =$ (a) 250, (b) 275 $^\circ\text{C}$ で作製した CdSe 成長表面の RHEED 像を示す。 $T_s = 250$ (325, 350) $^\circ\text{C}$ ではリングパターンであるのに対し、 $T_s = 275$ (300) $^\circ\text{C}$ ではリングとスポットが混ざったパターンが観測された。Fig. 2(a)に XRD パターンの成長温度依存性を示す。すべての T_s でウルツ鉱型 CdSe の $\text{CdSe}(002)$, (004)のピークと $\text{CdSe}(100)$, (110), (103), (112)ピークも観測された。

Fig. 2(b)に $\text{CdSe}(110)$, (112)回折強度に対する $\text{CdSe}(002)$ 回折強度比を示す。破線は粉末 CdSe 多結晶における強度比を示す。全試料で $\text{CdSe}(002)$ 回折強度比が粉末多結晶のものより大きく、特に $T_s = 275, 300^\circ\text{C}$ で大きいことが明らかとなった。偏光ラマンスペクトル測定による偏光解消度評価では、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で最も選択則を満たす結果が得られた。以上の結果より、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で c 軸配向性が最も高い CdSe が部分的にエピタキシャル成長していると考えられる。今後は Bi_2Se_3 上の CdSe ヘテロエピタキシャル成長の実現に向けて、 Se/Cd 供給比や CdSe 膜厚依存性を検証する予定である。

[1] W. Pan *et al.*, Nano Res. **15**, 368 (2022).

[2]近藤他, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 11p-N304-7.

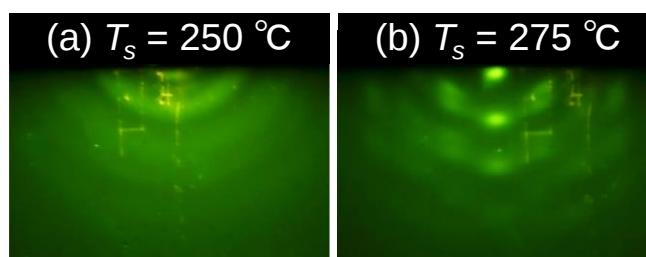


Fig. 1 RHEED images after CdSe growth on Bi_2Se_3 .

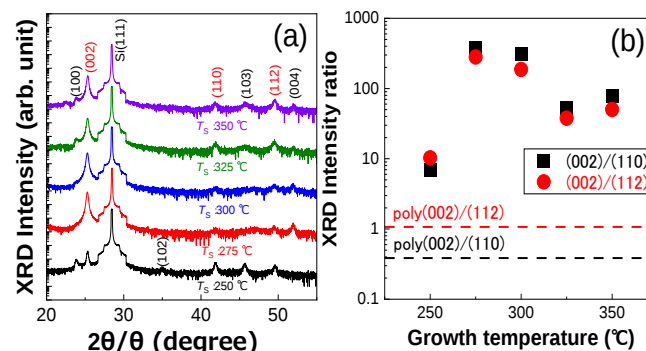


Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) XRD intensity ratio of (002) plane to (112), (110) planes.

スパッタ堆積法による Si 基板上への $\text{MnSi}_{1.75-x}$ 膜の作製

Preparation of $\text{MnSi}_{1.75-x}$ thin films on Si substrate by sputter deposition method

茨城大学 ○(M1) 久保田啓聖、坂根駿也、*鶴殿治彦

Ibaraki Univ., °H. Kubota, S. Sakana and H. Uono

*E-mail: uono@vc.ibaraki.ac.jp

【はじめに】 高マンガンシリサイド($\text{MnSi}_{1.75-x}$)は、資源量が比較的豊富な元素で構成されるシリサイド半導体である。この結晶はチムニー・ラダー構造を持ち、Mn/Si 比が 1.74 付近の不定比を持つとの指摘もなされるが[1]、X 線構造解析からは少なくとも 4 つの結晶相 (Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$)が存在することが報告されている[1,2]。我々は過去に溶液温度差法によって単結晶の Mn_4Si_7 と $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ を成長できること、単結晶の光透過測定と反射測定から禁制帯幅約 0.5eV をもち、吸収端付近から高い吸収係数を持つことを報告している[3,4]。本研究では赤外受光素子への応用の可能性を探るため、スパッタ堆積法によって Si 基板上に $\text{MnSi}_{1.75-x}$ 膜を成膜する条件について調査したので報告する。

【実験方法】 Si 基板上への $\text{MnSi}_{1.75-x}$ 膜の堆積は RF マグネトロンスパッタ装置を用いて行なった。基板は Si(100)を用い、スパッタターゲットには純度 3N 相当の $\text{MnSi}_{1.7}$ 焼結材料を用いた。堆積時の基板加熱は行わず、RF パワーを 50W、堆積時間を 5~60 分の条件で変化させた。成膜後の膜厚は触針式プロファイラーおよび断面 SEM によって評価した。また、堆積膜を赤外線ランプ加熱装置によって Ar 雰囲気中で熱処理を行い、熱処理前後での膜の結晶性および結晶相の変化を GI-XRD 測定によって評価した。

【結果と考察】 堆積後の基板試料表面では、全ての条件で曇りのない鏡面が得られた。また、膜厚は堆積時間に比例して厚くなり 50-600 nm の範囲で制御性の良い堆積が行えることがわかった。

Fig. 1 に堆積膜厚 600nm の堆積直後の試料と温度 1000°C で 30 分間の熱処理を行なった試料の GI-XRD 測定の結果を示す。堆積直後の試料では明瞭な回折ピークが得られず非晶質膜であることがわかる。一方、熱処理後の試料では $\text{MnSi}_{1.75-x}$ のピークが見られ、MnSi や Si に対応するピークは見られていない。このことからスパッタ堆積とその後の熱処理によって $\text{MnSi}_{1.75-x}$ が成膜できることがわかった。

【参考文献】 [1] Y. Miyazaki et al., Phys. Rev. B 78(2008)214104. [2] D. B. Migas et al., Phys. Rev. B 77, (2008) 075205. [3] H. Uono et al., J. Electron. Mater., 40 (2011) 1165. [4] M. Iioka et al., Phys. Stat. Sol., 10 (2013) 1808.

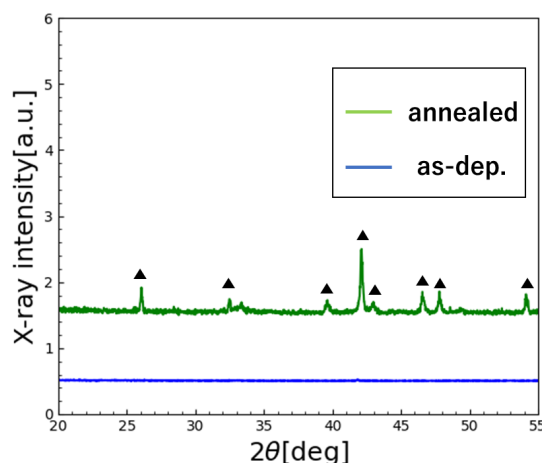


Fig.1 XRD of Mn-Si films and $\text{MnSi}_{1.75-x}$ films